

1/1 - (C) WPI / DERWENT
AN - 1998-524530 [45]
AP - JP19970250905 19970916
PR - JP19960243406 19960913
TI - Photocatalyst powder containing fine titanium di:oxide particles - prepared by adding titania seed crystals to aqueous titanyl sulphate, hydrolysing, heating to remove crystallisation water, and pulverising
IW - PHOTOCATALYST POWDER CONTAIN FINE TITANIUM DI OXIDE PARTICLE
PREPARATION ADD TITANIA SEED CRYSTAL AQUEOUS TITANYL SULPHATE
HYDROLYSIS HEAT REMOVE CRYSTAL WATER PULVERISE
PA - (FURM) FURUKAWA KIKAI KINZOKU KK
- (TOUP-N) TOUPE KK
PN - JP10230169 A 19980902 DW199845 B01J35/02 019pp
ORD - 1998-09-02
IC - B01D53/86 ; B01J21/06 ; B01J35/02 ; B05D7/00 ; B05D7/24 ; C01G23/047 ;
E04B1/62 ; E04C2/04
FS - CPI;GMPI
DC - E32 J04 L02 P42 Q43 Q44
AB - J10230169 Photocatalyst powder is claimed which contains fine titanium dioxide particles with crystallite diameters of at least 6-20 nm and specific surface areas of 130-350 m²/g. Also claimed is the preparation of fine titanium dioxide particles by adding titanium dioxide seed crystals to an aqueous solution of titanyl sulphate and hydrolysing to obtain titanium oxide hydrate, heating the titanium oxide hydrate to remove crystallisation water, and pulverising the product, whereby the anatase titanium dioxide is used as the seed crystals and the titanium oxide hydrate is heated for the removal of crystallisation water at a temperature of at least 100-400 deg.C.
- ADVANTAGE - The photocatalyst has high photocatalytic activity and effectively removes hazardous matter from the environment.
- (Dwg.1/4)

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-230169

(43)公開日 平成10年(1998)9月2日

(51)Int.Cl.⁶
B 0 1 J 35/02
B 0 1 D 53/86
B 0 1 J 21/06
B 0 5 D 7/00
7/24 3 0 3

識別記号
Z A B

F I
B 0 1 J 35/02
21/06
B 0 5 D 7/00
7/24
C 0 1 G 23/047

Z A B J
A
L
3 0 3 B

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-250905
(22)出願日 平成9年(1997)9月16日
(31)優先権主張番号 特願平8-243406
(32)優先日 平8(1996)9月13日
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000165974
古河機械金属株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(71)出願人 391011157
株式会社トウペ
大阪府堺市築港新町一丁5番地11
(72)発明者 大島 健二
大阪府大阪市西淀川区大野三丁目7番196
号 古河機械金属株式会社大阪工場内
(72)発明者 高本 尚祺
大阪府大阪市西淀川区大野三丁目7番196
号 古河機械金属株式会社大阪工場内
(74)代理人 弁理士 森 哲也 (外4名)

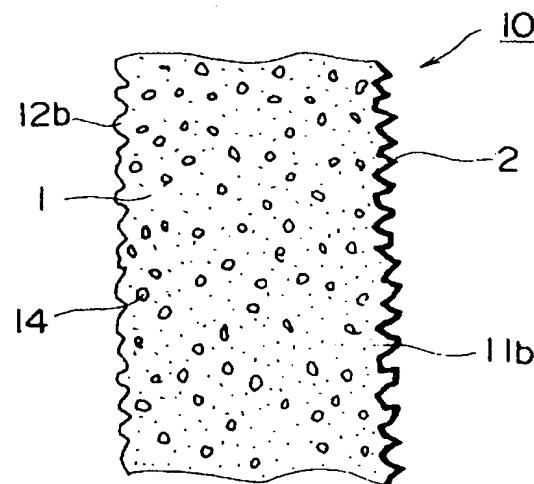
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光触媒粉末、二酸化チタン微粒子の製造方法、塗料、建材

(57)【要約】

【課題】環境中の有害物質除去および環境浄化に適した、光触媒活性が高い二酸化チタン、塗料、および建材を得る。

【解決手段】ALCパネル1の凹凸11b面に、酸化チタン微粒子を含有する塗膜2を形成することにより、建材10を得る。この塗膜2は、シリコーン系樹脂液に酸化チタン微粒子を分散混合したものである。酸化チタン微粒子の含有率は塗料の全固体分の50～75重量%とする。二酸化チタン微粒子としては、結晶子径が6nm以上20nm未満であり、且つ比表面積が130～350m²/gであるものを用いる。このような二酸化チタン微粒子は、硫酸法で二酸化チタンを得る場合に、含水酸化チタンの加熱処理温度を100°C以上400°C以下とすることにより得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶子径が6 nm以上20 nm未満であり、且つ比表面積が130 m² / g～350 m² / gである二酸化チタン微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末。

【請求項2】 硫酸チタニル水溶液に種子結晶（結晶核となる二酸化チタン）を添加して加水分解することにより含水酸化チタンを得、得られた含水酸化チタンを加熱して結晶水を除去した後、粉碎して二酸化チタンの微粒子を得る二酸化チタン微粒子の製造方法において、種子結晶としてアナターゼ型の二酸化チタンを用い、結晶水除去のための加熱処理を100°C以上400°C以下の温度で行うことを特徴とする二酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項3】 硫酸チタニル水溶液の濃度はTiO₂換算で230～300 g/リットルであり、種子結晶の添加率は硫酸チタニルのTiO₂換算値に対して0.2～5重量%であり、硫酸チタニル水溶液の加水分解処理時間は1～6時間であり、粉碎方法としては、衝撃粉碎機による粉碎、流体粉碎機による過熱圧縮空気を用いた粉碎、および流体粉碎機による過熱圧縮蒸気を用いた粉碎のうちのいずれかの方法を採用することを特徴とする請求項2記載の二酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項4】 結晶子径が6 nm以上20 nm未満であり且つ比表面積が130 m² / g～350 m² / gである二酸化チタン微粒子の少なくとも表面に、SiO₂が0.1重量%以上5重量%以下の割合で存在している複合微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末。

【請求項5】 結晶子径が6 nm以上20 nm未満であり且つ比表面積が130 m² / g～350 m² / gである二酸化チタン微粒子の少なくとも表面に、Al₂O₃が0.1重量%以上5重量%以下の割合で存在している複合微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末。

【請求項6】 結晶子径が6 nm以上20 nm未満であり且つ比表面積が130 m² / g～350 m² / gである二酸化チタン微粒子が、多孔質粒子の表面に固定されている複合微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末。

【請求項7】 オルガノアルコキシランの部分加水分解縮合物を含有するシリコーン樹脂液に、請求項1および請求項4～6の少なくともいずれか一つに記載の光触媒粉末が分散混合されていることを特徴とする塗料。

【請求項8】 前記シリコーン樹脂液は、オルガノアルコキシランの部分加水分解縮合物を、全オルガノアルコキシランの20重量%以上の割合で含有するものであることを特徴とする請求項7記載の塗料。

【請求項9】 前記シリコーン樹脂液は、シリカ系微粒子を含有することを特徴とする請求項8記載の塗料。

【請求項10】 溶剤を除いた全重量に対する光触媒粉末の含有率は30～80重量%であることを特徴とする

請求項9記載の塗料。

【請求項11】 活性炭および/または四酸化三鉄(Fe₃O₄)からなる微粒子を含有することを特徴とする請求項10記載の塗料。

【請求項12】 表面が凹凸状に形成された板材の凹凸状表面に、酸化チタン微粒子を含有する塗料を塗布して形成したことを特徴とする建材。

【請求項13】 表面が凹凸状に形成された板材の凹凸状表面に、請求項7～11のいずれか一つに記載の塗料を塗布して形成したことを特徴とする建材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、環境中の有害物質（例えば、大気中の窒素酸化物・硫黄酸化物・有機塩素化合物・悪臭物質・汚れ成分等、水中の有機塩素化合物・悪臭物質・着色成分等）の除去と、アオコ等の藻類増殖抑制、抗菌・抗ウィルス・抗黴等の環境浄化に対して、高い光触媒機能を発揮することができる光触媒粉末に関する。また、このような光触媒粉末として好適な二酸化チタン微粒子の製造方法、さらには、このような光触媒粉末の光触媒作用が最大限に発揮できる塗料および建材に関する。

【0002】

【従来の技術】大都市などの交通量の激しい道路周辺では、自動車の排気ガスによって大気中に含まれる窒素酸化物(NO_x)濃度が高く、深刻な問題となっている。そのため、発生源である自動車側で排気ガス対策がなされているが、これだけでは不十分であり、従来より、大気中に放出された窒素酸化物を効果的に除去する方法が求められ、種々の方法が提案されている。

【0003】例えば、特開平7-331120号公報には、光触媒作用により窒素酸化物を除去する作用を有する塗料（チタニア（二酸化チタン）微粒子を含む塗料）を、窒素酸化物を含む大気中に晒される構造物に塗布することが記載されている。また、特開平6-315614号公報には、二酸化チタンを含む粉末をフッ素樹脂などのバインダに混合してシート状やパネル状に成形し、このシートやパネルを、建材の窒素酸化物を含む大気中に晒される面に張り付けることが記載されている。

【0004】化合物半導体である二酸化チタンには以下のよう�性質がある。すなわち、酸化チタンの粒子に紫外線を照射すると、電子が励起されて価電子帯から伝導帯に移動し、価電子帯に正孔が生じる。伝導帯に移動した電子は強い還元能を有し、価電子帯に生じた正孔は強い酸化能を有するため、これらと大気中の酸素や水が結合して、水酸ラジカルなどの強力な酸化剤が生じ、これが二酸化チタン粒子の表面に存在するようになる。

【0005】したがって、窒素酸化物を含む大気中に二酸化チタン粒子が存在すると、窒素酸化物はこの水酸ラジカルにより酸化されて硝酸となる。また、硝酸は雨水

などによって容易に二酸化チタン粒子の表面から洗い流されるため、二酸化チタンの光触媒活性は容易に再生される。

【0006】このように、二酸化チタンの粒子を、構造物や建材の窒素酸化物を含む大気中に晒される面に存在させることにより、大気中に放出された窒素酸化物を除去することが理論的に可能であることは公知である。

【0007】また、従来の窒素酸化物除去用の光触媒粉末を構成する二酸化チタン粒子としては、触媒学会の参考光触媒となっているP-25 (Degussa社製: 結晶子径20nm、比表面積78m²/g; 本発明者による測定値) が挙げられる。

【0008】さらに、二酸化チタン粒子の光触媒作用は、窒素酸化物以外の有害物質を浄化する場合にも有効であることが確認されている。例えば、「表面科学 16, 3, 206-208 (1995)」では、P-25をハニカムに担持してアセトアルデヒドが分解されることを報告している。また、「染料と薬品 40, 2, 44-58 (1995)」では、P-25が水中の有害有機物質の分解に有効であることを報告している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、実際に、前述のようにして大気中の窒素酸化物を除去する場合には、使用する二酸化チタンの性状や粒径、二酸化チタン粒子を構造物等の表面に存在させるためのバインダー(酸化チタンを塗料に含有させる場合には塗料の塗膜形成成分)の種類、二酸化チタンを存在させる構造物の材質等に応じて、二酸化チタンが発揮する光触媒作用の大きさは著しく異なる。すなわち、大気中に放出された窒素酸化物を二酸化チタンの光触媒作用を利用して除去する方法は、実用的な技術として確立されてはいないものである。

【0010】また、大気中の窒素酸化物除去以外の環境中の有害物質の除去や環境浄化に関して、より高い光触媒作用を発揮できる二酸化チタンが求められている。本発明は、このような従来技術の問題点に着目してなされたものであり、二酸化チタンの光触媒作用を利用して環境中の有害物質除去および環境浄化を行う方法において、光触媒活性をより高くすること、光触媒活性をより長時間持続させること、光触媒作用が最大限に発揮できるようにすることを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには、本発明は、結晶子径が6nm以上20nm未満であり、且つ比表面積が130m²/g～350m²/gである二酸化チタン微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末を提供する。ここで、結晶子径とは、X線回折データよりSchellerの式を用いて算出される結晶の基本粒径のことを意味する。

【0012】結晶子径が6nm以上20nm未満であ

り、且つ比表面積が130m²/g～350m²/gであるアナターゼ型の二酸化チタン微粒子は、窒素酸化物を除去する光触媒としての活性が非常に高い。すなわち、二酸化チタンの光触媒活性は粒径が小さいほど大きくなるが、結晶子径が6nm未満であると、量子サイズ効果により、光触媒作用を効果的に発揮する照射波長が短波長域に移行するため、特殊な光源が必要となり、大気中に露出して使用する場合には好ましくない。

【0013】したがって、本発明の光触媒粉末は、大気中に露出して使用する場合に、窒素酸化物等の環境中の有害物質除去および環境浄化用の光触媒としての活性が特に高いものとなる。

【0014】本発明はまた、硫酸チタニル水溶液に種子結晶(結晶核となる二酸化チタン)を添加して加水分解することにより含水酸化チタンを得、得られた含水酸化チタンを加熱して結晶水を除去した後、粉碎して二酸化チタンの微粒子を得る二酸化チタン微粒子の製造方法(硫酸法)において、種子結晶としてアナターゼ型の二酸化チタンを用い、結晶水除去のための加熱処理を100℃以上400℃以下の温度で行うことを特徴とする二酸化チタン微粒子の製造方法を提供する。

【0015】これにより、結晶子径が6nm以上20nm未満であり、且つ比表面積が130m²/g～350m²/gであるアナターゼ型の二酸化チタンが得られる。なお、前記加熱処理温度は110～350℃であることが好ましく、110～150℃であることがより好ましい。

【0016】本発明の方法において、硫酸チタニル水溶液の濃度をTiO₂換算で230～300g/リットルとし、種子結晶の添加率を硫酸チタニルのTiO₂換算値に対して0.2～5重量%とし、硫酸チタニル水溶液の加水分解処理時間を1～6時間とし、粉碎方法として、衝撃粉碎機による粉碎、流体粉碎機による過熱圧縮空気を用いた粉碎、および流体粉碎機による過熱圧縮蒸気を用いた粉碎のうちのいずれかの方法を採用することが好ましい。

【0017】粉碎条件としては、衝撃粉碎機の場合には、粉碎ハンマーの周速度が80m/sec程度することが好ましく、流体粉碎機による過熱圧縮空気粉碎の場合には、粉碎圧力を5～8.5kg/cm²とすることが好ましく、流体粉碎機による過熱圧縮蒸気粉碎の場合には、粉碎圧力を8.5～12kg/cm²とすることが好ましい。粉碎方法としては粉碎強度が大きい方法を採用することが好ましく、前記三つの粉碎方法のうち、流体粉碎機による過熱圧縮蒸気を用いた粉碎が最も好ましく、流体粉碎機による過熱圧縮空気を用いた粉碎が次に好ましい。

【0018】種子結晶とするアナターゼ型の二酸化チタンは、所定濃度の硫酸チタニル水溶液をアルカリ中和後、熟成することによりスラリー状で得ることができ

る。例えば、濃度が TiO_2 換算で 200~300 g/リットルの硫酸チタニル水溶液をアルカリにより中和後、熟成することにより、予め 10~50 g/リットルのアナターゼ型の二酸化チタンを含むスラリーを得る。そして、このスラリーを、濃度が TiO_2 換算で 230~300 g/リットルの硫酸チタニル水溶液に対して、スラリー中の TiO_2 が、硫酸チタニルの TiO_2 換算値に対して 0.2~5 重量%となる比率で添加した後に、加水分解処理を行う。

【0019】前記中和処理に用いるアルカリ源としては、種々のアルカリが使用可能であるが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸アンモニウム、アンモニアを用いることが好ましい。

【0020】本発明はまた、結晶子径が 6 nm 以上 20 nm 未満であり且つ比表面積が $130 m^2/g \sim 350 m^2/g$ である二酸化チタン微粒子の少なくとも表面に（すなわち、表面のみか表面と内部の両方に）、 SiO_2 が 0.1 重量%以上 5 重量%以下の割合で存在している複合微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末を提供する。

【0021】前記複合微粒子は、本発明の方法でアナターゼ型の二酸化チタンを得る方法を採用し、加水分解を硫酸チタニル水溶液に種子結晶とともに珪素化合物を添加して行うか、加水分解して得られた含水酸化チタン中に珪素化合物を添加して中和する工程を加えることにより得ることができる。

【0022】添加する珪素化合物としてはシリカゾルや有機珪素化合物が好ましい。中和剤に用いるアルカリ源としては、種々のアルカリが可能であるが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸アンモニウム、アンモニアを用いることが好ましい。

【0023】本発明はまた、結晶子径が 6 nm 以上 20 nm 未満であり且つ比表面積が $130 m^2/g \sim 350 m^2/g$ である二酸化チタン微粒子の少なくとも表面に（すなわち、表面のみか表面と内部の両方に）、 Al_2O_3 が 0.1 重量%以上 5 重量%以下の割合で存在している複合微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末を提供する。

【0024】前記複合微粒子は、本発明の方法でアナターゼ型の二酸化チタンを得る方法を採用し、加水分解を硫酸チタニル水溶液に種子結晶とともにアルミニウム化合物を添加して行うか、加水分解して得られた含水酸化チタン中にアルミニウム化合物を添加して中和する工程を加えることにより得ることができる。

【0025】添加するアルミニウム化合物としては、酸性化合物であればいずれでも良いが、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミナゾルが好ましい。中和剤に用いるアルカリ源としては、種々のアルカリが可能であるが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸アンモニウム、アンモニアを用いることが好ま

しい。

【0026】本発明はまた、結晶子径が 6 nm 以上 20 nm 未満であり且つ比表面積が $130 m^2/g \sim 350 m^2/g$ である二酸化チタン微粒子が、多孔質粒子の表面に固定されている複合微粒子を含有することを特徴とする光触媒粉末を提供する。

【0027】前記複合微粒子は、本発明の方法でアナターゼ型の二酸化チタンを得る方法を採用し、加水分解を硫酸チタニル水溶液に種子結晶とともに多孔質粒子を添加して行うか、加水分解して得られた含水酸化チタン中に多孔質粒子を添加する工程を加えるか、加水分解の代わりに硫酸チタニル水溶液に種子結晶とともに多孔質粒子を添加して中和処理を行うことにより得ができる。

【0028】添加する多孔質粒子としては、例えば、ゼオライト、シリカゲル、活性炭、シラスバルーンなどが挙げられる。複合微粒子中の多孔質粒子の含有率は、複合微粒子全重量の 1 重量%~99.9 重量%の範囲とすることが好ましい。

【0029】本発明はまた、オルガノアルコキシランの部分加水分解縮合物を含有するシリコーン樹脂液に、請求項 1 および請求項 4~6 の少なくともいずれか一つに記載の光触媒粉末が分散混合されていることを特徴とする塗料を提供する。この塗料によれば、オルガノポリシロキサンからなるシリコーン樹脂に光触媒粉末が分散した塗膜が得られるため、屋外における塗膜の耐久性が高く、光触媒作用が長期に渡って発揮される。

【0030】本発明の塗料は、前記シリコーン樹脂液が、オルガノアルコキシランの部分加水分解縮合物を、全オルガノアルコキシランの 20 重量%以上の割合で含有するものであることが好ましい。この含有率が 20 重量%未満であると、塗料としての安定性（例えば貯蔵安定性）が低下する。

【0031】本発明の塗料は、前記シリコーン樹脂液がシリカ系微粒子を含有するものであることが好ましい。本発明の塗料は、溶剤を除いた全重量に対する光触媒粉末の含有率は 30~80 重量%であることが好ましい。この含有率が 30 重量%未満であると、光触媒粉末による窒素酸化物の除去効果が不十分であり、80 重量%を超えると、相対的に塗膜形成成分の含有量が少なくすぎて塗膜が形成されなくなる。光触媒粉末の含有率の好ましい範囲は 50~75 重量%であり、より好ましい範囲は 60~75 重量%である。

【0032】本発明の塗料は、活性炭および/または四酸化三鉄 (Fe_3O_4) からなる微粒子を含有することが好ましい。この微粒子は、光触媒粉末との合計量に対して 0.5~20 重量%となる割合（光触媒粉末に対する置換率）で含有していることが好ましく、この含有率は 1.0~10 重量%であることがより好ましい。

【0033】本発明はまた、表面が凹凸状に形成された

板材の凹凸状表面に、酸化チタン微粒子を含有する塗料を塗布して形成したことを特徴とする建材を提供する。この酸化チタンは、 TiO_2 および／または $TiO(OH)_2$ を意味する。

【0034】本発明はまた、表面が凹凸状に形成された板材の凹凸状表面に、請求項7～11のいずれか一つに記載の塗料を塗布して形成したことを特徴とする建材を提供する。

【0035】前記板材としては、ALCパネル (Autoclaved Light Weight Concrete Panel: セメントペーストに発泡剤を加えオートクレーブ養生を行って製造される軽量気泡コンクリート板) が挙げられる。このALCパネルは、発泡により内部は多孔質に形成され、表面は凹凸状に形成されている。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。図1は本発明の一実施形態に相当する建材の概略断面図であり、図2はその部分拡大図である。

【0037】これらの図に示すように、この建材10は、長方形のALCパネル(板材)1と、その表面に形成された光触媒用の酸化チタン微粒子を含有する塗膜2とで構成される。ALCパネル1の内部には発泡に伴う多数の孔14が存在し、各面11, 12には発泡に伴う凹凸11b, 12bが存在している。このALCパネル1の一方の面11全体、他方の面12の縁部12a、および四つの端面13に、光触媒用の酸化チタン微粒子を含有する塗料を塗布して、塗膜2を形成した。

【0038】前記塗料としては、結晶子径(X線回折データよりSchellerの式を用いて算出される結晶の基本粒径)が例えば9.0nm以下であり、BET一点法による比表面積が例えば $290\text{m}^2/\text{g}$ 以上である酸化チタン微粒子がシリコーン系樹脂液に分散混合され、塗料の溶剤を除いた全重量に対する酸化チタン微粒子の含有率が例えば80重量%であるものを使用する。

【0039】したがって、この建材10を、塗膜2が形成された凹凸状の面11が窒素酸化物を含む大気中に晒されるように設置することにより、表面が平らな面に同じ塗膜が形成されている場合よりも表面積が大きい分だけ大気中の窒素酸化物が塗膜2に接触しやすくなるた

*め、大気中の窒素酸化物を効果的に除去することができる。

【0040】なお、前記実施形態では、表面が凹凸状に形成された板材としてALCパネル1を使用しているが、これに限定されず、吸音板や遮音板として通常使用されている板材、また、インターロッキングブロック等でもよい。

【0041】

【実施例】次に、具体的な実施例について説明する。

10 <実施例A>

【塗料】塗料に分散させる酸化チタン微粒子として、下記の8種類を用意した。

【0042】①DN-21A(1)

②DN-21A(2)

③DN-1-0

④DN-S1

⑤DN-1

⑥DN-7

⑦FA-55W

20 ⑧P-25

①～⑦は古河機械金属(株)の商品名、⑧はDegussa社の商品名である。

【0043】なお、①～⑦は硫酸法により作製されたものであり、最高処理温度(粉碎前の加熱処理温度)がそれぞれ異なる。また、①と②の違いは、乾燥後の粉碎圧力が①では 6.5kg/cm^2 (過熱圧縮空気による粉碎)であるのに対して、②では 9.5kg/cm^2 (過熱圧縮蒸気による粉碎)である。③～⑥の乾燥後の粉碎圧力は①と同じである。

30 【0044】前記各酸化チタンの結晶状態を調べるためにX線回折を行った。その結果を図3に示す。また、得られたX線回折データからSchellerの式を用いて結晶子径を算出した。また、マイクロメトリック社のFLow Sorb2-2300を用い、BET一点法による比表面積を測定した。その結果を下記の表1に示す。また、表1には、製造工程中での最高処理温度(粉碎前の加熱処理温度)を併せて示す。

【0045】

【表1】

		最高処理温度(°C)	結晶子径(mm)	比表面積(μ²/g)
①	DN-21A(1)	110	6.8	320
②	DN-21A(2)	110	6.8	340
③	DN-1-0	150	9.0	290
④	DN-S1	350	14.1	130
⑤	DN-1	530	22.2	72
⑥	DN-7	600	24.2	60
⑧	P-25	—	20.0	78

【0046】図3から分かるように、⑩は、 $2\theta = 25$ 、3付近にアナターゼ型結晶構造に起因するピークが、 $2\theta = 27.5$ 付近にルチル型結晶構造に起因するピークが見られる。①(②)、③～⑥は、ルチル型結晶構造に起因するピークは見られず、アナターゼ型結晶構造に起因するピークのみが見られる。また、最高処理温度が高くなるに従ってアナターゼ型結晶構造に起因するピークがシャープになり、結晶性が高くなることが分かる。また、最高処理温度が低いほど結晶子径は小さく、比表面積は大きくなっていることが分かる。

【0047】なお、酸化チタン⑩は顔料用であって、比表面積は $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶子径は 118 nm 、結晶型はアナターゼ型である。一方、酸化チタン微粒子を分散させる樹脂液として、オルガノアルコキシシランの加水分解縮合物を全オルガノアルコキシシランに対して40重量%含むシリコーン系樹脂液（（株）トウペ製 ポーセリン#200 クリヤー）を用意した。

【0048】この樹脂液と前述の各酸化チタンを、湿式分散機で十分に混合することにより、酸化チタン微粒子を含有する塗料を作製した。この時、塗料の固形分全重量に対する酸化チタン微粒子の含有率が、下記の表2に示す各設定値（「微粒子含有率」の項に記載）となるように混合した。

〔板材〕前述の塗料を塗布する板材として、日本シボレックス工業（株）のALCパネル（平面寸法 $300 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ ）を用意した。このALCパネルは全面がmm単位の凹凸状になっていて、その凹凸が目視で分かる。

【0049】また、比較のために、同じ形状のコンクリートパネルで、表面が目視では平滑面に見えるものを用意した。

〔建材〕下記の表2に示す組合せで、板材の表面（前記実施形態と同様の部分）に塗料を塗布量 150 g/m^2 で塗布することにより、各種建材（実験No. 1～12）を作製した。また、比較のために、前記ALCパネルで塗装しないもの（実験No. 13）、酸化チタン⑩を70重量%含むフッ素樹脂製シートを前記板材と同じ形状のスレートの表面に固定したもの（実験No. 14）、酸化チタン⑩を50重量%の割合で石膏またはセメントに直接混合したものを前記スレート上で硬化させたもの（実験No. 15, 16）を用意した。

〔評価〕各建材による窒素酸化物の除去効果を評価するための実験を、図4に示す実験装置を用いて行った。

【0050】この実験装置は、定量エアーポンプ③、相対湿度調整部④、ガス流量調節弁⑤、一酸化窒素の標準ガス（NO濃度 75 ppm ）が入ったポンベ⑥、反応ガス混合器⑦、反応セル⑨、反応セル⑨の入口側と出口側の三方バルブ⑧1, ⑧2、バイパス配管⑧3、温湿度計⑤、化学発光式の窒素酸化物濃度計⑥、およびブラックライト蛍光ランプ（20W）⑦で構成されている。

【0051】反応セル⑨は、上側が開放された建材⑩を収める容器⑨1と、この容器⑨1の蓋となる透明石英ガラス板⑨2とで構成され、容器⑨1に気体導入口⑨1aと気体排出口⑨1bとを備えている。バイパス配管⑧3は、反応ガス混合器⑦から出た気体を反応セル⑨を通さないで窒素酸化物濃度計⑥に導入するためのものであり、両三方バルブ⑧1, ⑧2の間に接続されている。また、ブラックライト蛍光ランプ⑦は、反応セル⑨の上方に設置されている。

10 【0052】この実験装置の反応セル⑨内に、塗膜②側を上にして測定対象の建材⑩を設置し、常温常圧下で、以下の方法により窒素酸化物の除去率の測定を行った。

①定量エアーポンプ③により取り込んで相対湿度調整部④を通した空気と、ポンベ⑥からの一酸化窒素の標準ガスを、各流量に調整されたガス流量調節弁⑤を通して反応ガス混合器⑦に導入することにより、入口側の三方バルブ⑧1を介して建材⑩が設置された反応セル⑨内に、相対湿度50%、一酸化窒素濃度 0.4 ppm の反応ガスを毎分4リットル流す。

②これと同時に、ブラックライト蛍光ランプ⑦を発光させて反応セル⑨の上面に紫外線を照射し、建材⑩の塗膜②に含まれる酸化チタンの光触媒作用による一酸化窒素の酸化反応を生じさせる。このとき、建材⑩の表面への紫外線照射強度が 1 mW/cm^2 となるようにする。

③各三方バルブ⑧1, ⑧2を切り換えて、反応セル⑨の入口と出口における通気ガス中の一酸化窒素濃度を、それぞれ窒素酸化物濃度計⑥で測定する。測定値から、反応セル⑨内での反応による一酸化窒素除去率を求める。

④測定を終えた建材⑩を反応セル⑨より取り出し、1リットルのイオン交換水を入れて光を遮蔽したメスシリンダー内に5分間浸漬させることにより、前記反応に伴い酸化チタンに保持されている硝酸を溶出させる。

⑤硝酸の溶出を終えた建材⑩を乾燥させ、①～④の操作により再度、反応セル⑨の入口と出口における通気ガス中の一酸化窒素濃度を測定し、一酸化窒素除去率を求めて、水洗浄による光触媒活性の再生を確認する。

40 【0053】各建材について、紫外線照射時点から1時間毎に①～⑤を行い、反応セル⑨の入口と出口における通気ガス中の一酸化窒素濃度を、1回目および2回目（洗浄乾燥後）について測定し、それぞれNO除去率を算出した。これを紫外線照射時間（反応時間）が18時間になるまで続けた。その結果を、1回目については下記の表3に、2回目については下記の表4にそれぞれ示す。また、各NO除去率の18時間での平均値を、各建材の構成と共に下記の表2に併せて示す。

【0054】

【表2】

11

12

実験 No	建 材 の 構 成			NO除去率(18時間平均: %)	
	塗料中の酸化チタン 微粒子の種類	微粒子含有 率(wt%)	板材	1回目	2回目 (洗浄乾燥後)
1 ①(DN-21A(1))	50	ALC	13.2	13.4	
2 ①	70	ALC	44.5	45.0	
3 ①	75	ALC	68.5	69.1	
4 ①	80	ALC	76.0	75.7	
5 ①	70	コンクリート	22.1	22.0	
6 ②(DN-21A(2))	80	ALC	82.4	82.7	
7 ③(DN-1-0)	70	ALC	38.8	38.5	
8 ④(DN-S1)	70	ALC	18.3	18.4	
9 ⑤(DN-1)	70	ALC	9.5	9.5	
10 ⑥(DN-7)	70	ALC	7.1	7.0	
11 ⑧(P-25)	70	ALC	14.6	14.4	
12 ⑦(PA-55W)	70	ALC	1.2	1.1	
13 未塗装のALC			0.0	0.0	
14 酸化チタン微粒子①70wt%含有 フッ素樹脂シート			33.5	29.0	
15 酸化チタン微粒子①50wt%含有セント板			12.6	13.0	
16 酸化チタン微粒子①50wt%含有石膏板			10.4	10.4	

【0055】

* * 【表3】

反応 時間	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16
	NO 除去率 (%)															
1	13.5	46.5	71.5	79.3	22.8	86.8	40.3	18.8	9.8	7.3	15.0	1.3	0.0	34.5	13.0	10.5
2	13.5	46.5	71.5	79.3	22.8	86.5	40.3	18.8	9.8	7.3	15.0	1.3	0.0	34.5	12.8	10.5
3	13.5	46.5	71.3	79.0	22.8	86.3	40.3	18.8	9.8	7.3	15.0	1.3	0.0	34.5	13.0	10.8
4	13.5	46.5	71.0	78.8	22.8	85.8	40.3	18.8	9.8	7.3	15.0	1.3	0.0	34.5	13.0	10.8
5	13.5	46.3	70.8	78.3	22.8	85.3	40.3	18.8	9.8	7.3	15.0	1.3	0.0	34.3	13.3	10.8
6	13.5	46.0	70.3	78.0	22.5	84.8	40.0	18.8	9.8	7.3	15.0	1.3	0.0	34.3	13.0	10.5
7	13.3	45.5	70.0	77.5	22.5	84.0	39.8	18.5	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	34.0	13.0	10.5
8	13.3	45.3	69.5	77.0	22.3	83.5	39.5	18.5	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	34.0	12.8	10.5
9	13.3	45.0	69.0	76.5	22.3	82.8	39.3	18.5	9.5	7.0	14.8	1.3	0.0	33.8	12.8	10.5
10	13.3	44.5	68.5	76.0	22.0	82.3	39.0	18.5	9.5	7.0	14.8	1.3	0.0	33.5	12.5	10.3
11	13.0	44.3	68.0	75.5	22.0	81.5	38.8	18.5	9.5	7.0	14.5	1.3	0.0	33.3	12.5	10.3
12	13.0	43.8	67.5	75.0	21.8	80.8	38.5	18.3	9.5	7.0	14.5	1.3	0.0	33.0	12.5	10.3
13	13.0	43.5	67.0	74.3	21.8	80.3	38.0	18.3	9.5	7.0	14.5	1.0	0.0	33.0	12.3	10.3
14	13.0	43.0	66.5	73.8	21.5	79.8	37.5	18.0	9.3	7.0	14.3	1.0	0.0	32.8	12.3	10.0
15	13.0	42.5	66.0	73.0	21.5	79.0	37.3	17.8	9.3	6.8	14.3	1.0	0.0	32.5	12.0	10.0
16	12.8	42.3	65.5	72.5	21.3	78.3	36.8	17.5	9.3	6.8	14.0	1.0	0.0	32.3	12.0	10.0
17	12.5	41.8	64.8	72.0	21.0	77.8	36.5	17.5	9.0	6.8	14.0	1.0	0.0	32.0	12.0	10.0
18	12.5	41.5	64.3	71.3	21.0	77.0	36.0	17.3	9.0	6.8	13.8	1.0	0.0	31.5	11.8	10.0
平均	13.2	44.5	68.5	76.6	22.1	82.4	38.8	18.3	9.5	7.1	14.6	1.2	0.0	33.5	12.6	10.4

【0056】

* * 【表4】

反応時間	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16
	NO除去率(%)															
1	13.8	47.0	71.3	79.3	22.5	87.0	40.3	18.8	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	32.5	18.3	10.8
2	13.8	47.0	71.3	79.3	22.5	86.8	40.3	18.8	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	32.0	13.3	10.8
3	13.8	47.0	71.3	79.0	22.5	86.5	40.3	18.8	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	31.8	13.5	10.8
4	13.8	47.0	71.3	78.8	22.5	86.3	40.3	18.8	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	31.3	13.5	10.8
5	13.8	46.8	71.0	78.3	22.5	85.5	40.0	18.8	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	30.8	13.3	10.8
6	13.8	46.5	71.0	78.0	22.5	84.8	40.0	18.8	9.8	7.3	14.8	1.3	0.0	30.3	13.3	10.8
7	13.5	46.3	70.8	77.3	22.3	84.3	39.8	18.8	9.8	7.0	14.8	1.0	0.0	29.8	13.3	10.5
8	13.5	45.8	70.3	76.8	22.3	83.8	39.5	18.5	9.5	7.0	14.5	1.0	0.0	29.5	13.3	10.5
9	13.5	45.5	70.0	76.3	22.3	83.0	39.3	18.5	9.5	7.0	14.5	1.0	0.0	29.0	13.0	10.5
10	13.3	45.0	69.5	75.8	22.3	82.3	38.8	18.5	9.5	7.0	14.5	1.0	0.0	28.5	13.0	10.5
11	13.3	44.8	69.0	75.0	22.0	81.8	38.3	18.5	9.5	7.0	14.5	1.0	0.0	28.0	13.0	10.3
12	13.3	44.3	68.5	74.5	22.0	81.0	37.8	18.3	9.5	7.0	14.3	1.0	0.0	27.8	12.8	10.3
13	13.0	44.0	68.0	73.8	21.8	80.5	37.3	18.0	9.3	7.0	14.3	1.0	0.0	27.3	12.8	10.3
14	13.0	43.5	67.5	73.3	21.8	80.0	36.8	18.0	9.3	6.8	14.3	1.0	0.0	27.0	12.8	10.3
15	13.0	43.0	67.0	72.8	21.5	79.3	36.5	17.8	9.3	6.8	14.0	1.0	0.0	26.8	12.5	10.0
16	12.8	42.8	66.3	72.0	21.3	78.5	36.3	17.8	9.3	6.8	13.8	1.0	0.0	26.5	12.5	10.0
17	12.8	42.3	65.5	71.5	21.0	77.8	36.0	17.5	9.0	6.8	13.8	1.0	0.0	26.5	12.3	10.0
18	12.8	42.0	64.8	71.3	21.0	77.0	35.5	17.5	9.0	6.8	13.8	1.0	0.0	26.3	12.3	10.0
平均	13.4	45.0	69.1	75.7	22.0	82.7	38.5	18.4	9.5	7.0	14.4	1.1	0.0	29.0	13.0	10.4

【0057】表2において、実験No. 2と実験No. 5との比較により、同じ構成の塗料であっても、コンクリートパネルの平滑面に塗布した場合とALCパネルの凹凸面に塗布した場合とでは、NO除去率が倍以上に高くなることが分かる。

【0058】実験No. 1～4の比較により、同じALCパネルに塗布されていても塗料の酸化チタン微粒子含有率が高いほどNO除去率が高くなることが分かる。実験No. 4と実験No. 6との比較により、粉碎圧以外は全く同じ製造方法である酸化チタン微粒子①と②であるが、粉碎圧の高い酸化チタン微粒子②を含む塗料を塗布した実験No. 6の方がNO除去率が高く、粉碎圧が大きいとNO除去率が高くなることが分かる。

【0059】実験No. 2, No. 7～12の比較により、同じALCパネルに塗布されていても塗料の酸化チタン微粒子の種類によってNO除去率が異なり、結晶子径が小さいほどNO除去率が高くなることが分かる。

【0060】実験No. 2, No. 7～10の比較により、同じALCパネルに塗布されていても塗料の酸化チタン微粒子の種類によってNO除去率が異なり、同じアナターゼ型のみの結晶構造であっても、最高処理温度がより低いもの（結晶性が低いもの）ほどNO除去率が高くなることが分かる。

【0061】実験No. 2と実験No. 14との比較により、同じ含有率で酸化チタン微粒子を含有していてもバインダがシリコーン樹脂であるNo. 2の方が、バインダがフッ素樹脂であるNo. 14よりもNO除去率が高くなるとともに、水洗浄による光触媒作用の再生が容易であることが分かる。

【0062】実験No. 1と実験No. 15および16との比較により、同じ含有率で酸化チタン微粒子を含有して*50

20*いてもバインダがシリコーン樹脂であるNo. 1の方が、バインダがセメントであるNo. 15およびバインダが石膏であるNo. 16よりも、NO除去率が高くなることが分かる。

【0063】また、バインダがセメントや石膏である場合には、酸化チタン微粒子の含有率を50重量%以上にすることが難しいが、シリコーン樹脂をバインダとすれば酸化チタン微粒子の含有率を80重量%にすることも可能であり、シリコーン樹脂をバインダとして使用することの有効性が分かる。

30 【0064】このように、塗料に含有させる酸化チタン微粒子の性状や粒径、当該微粒子を構造物等の表面に存在させるためのバインダの種類、酸化チタン微粒子を存在させる構造物の材質等に応じて、光触媒作用の大きさは著しく異なるが、この実施例では、実際に、NO除去率が80%以上となる優れた建材を得ることができた。

＜実施例B＞

【光触媒粉末の製造】

実施例1

先ず、濃度がTiO₂換算で245g/リットルの硫酸チタニル水溶液を、水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和処理後、熟成することにより、アナターゼ型の二酸化チタン（種子結晶）を30g/リットル含むスラリーを得た。このスラリーを、濃度がTiO₂換算で230g/リットルの硫酸チタニル水溶液に、硫酸チタニルのTiO₂換算値に対してスラリー中のTiO₂が0.2重量%の比率となるように添加した。

40 【0065】この種子結晶を含む硫酸チタニル水溶液1リットルを105℃に加熱して、5時間保持することにより加水分解を行った。加水分解により得られた含水酸化チタンスラリーを洗浄して汎過した後、固体物を110℃

で24時間加熱処理することにより含水酸化チタンから結晶水の除去を行った。加熱処理後の固体物を、衝撃粉碎機（不二パウダル（株）製アトマイザーAII-5型）を用い、粉碎ハンマーの周速度80m/secの条件で粉碎することにより、光触媒粉末（試料1）を得た。

実施例2

加熱処理条件を150°Cで16時間としたこと以外は、実施例1と同様に処理して光触媒粉末（試料2）を得た。

実施例3

加熱処理条件を350°Cで2時間としたこと以外は、実施例1と同様に処理して光触媒粉末（試料3）を得た。

比較例1

加熱処理条件を530°Cで2時間としたこと以外は、実施例1と同様に処理して光触媒粉末（比較試料1）を得た。

比較例2

加熱処理条件を600°Cで2時間としたこと以外は、実施例1と同様に処理して光触媒粉末（比較試料2）を得た。

比較例3

市販品であり、触媒学会の参考光触媒であるDegussa社のP-25を比較試料3とした。

実施例4

アナターゼ型の二酸化チタン（種子結晶）を含むスラリーの添加率を、硫酸チタニルのTiO₂換算値に対するスラリー中のTiO₂が2.0重量%となるようにしたこと以外は、実施例2と同様に処理して光触媒粉末（試料2-A1）を得た。

実施例5

アナターゼ型の二酸化チタン（種子結晶）を含むスラリーの添加率を、硫酸チタニルのTiO₂換算値に対するスラリー中のTiO₂が5.0重量%となるようにしたこと以外は、実施例2と同様に処理して光触媒粉末（試料2-A2）を得た。

実施例6

加水分解処理条件を105°Cで1時間としたこと以外は、実施例2と同様に処理して光触媒粉末（試料2-B1）を得た。

実施例7

加水分解処理条件を105°Cで3時間としたこと以外は、実施例2と同様に処理して光触媒粉末（試料2-B2）を得た。

実施例8

粉碎を、流体粉碎機により過熱圧縮空気を用いた方法で、粉碎圧力6.5kg/cm²の条件で行ったこと以外は、実施例1と同様に処理して光触媒粉末（試料1-C1）を得た。この光触媒粉末は、実施例Aで示した酸化チタン粒子①（古河機械金属（株）の商品「DN-21A(1)」）に相当する。

実施例9

粉碎を、流体粉碎機により過熱圧縮蒸気を用いた方法で、粉碎圧力9.5kg/cm²の条件で行ったこと以外は、実施例1と同様に処理して光触媒粉末（試料1-C2）を得た。この光触媒粉末は、実施例Aで示した酸化チタン粒子②（古河機械金属（株）の商品「DN-21A(2)」）に相当する。

実施例10

粉碎を、流体粉碎機により過熱圧縮空気を用いた方法で、粉碎圧力6.5kg/cm²の条件で行ったこと以外は、実施例2と同様に処理して光触媒粉末（試料2-C1）を得た。この光触媒粉末は、実施例Aで示した酸化チタン粒子③（古河機械金属（株）の商品「DN-1-O」）に相当する。

実施例11

粉碎を、流体粉碎機により過熱圧縮蒸気を用いた方法で、粉碎圧力9.5kg/cm²の条件で行ったこと以外は、実施例2と同様に処理して光触媒粉末（試料2-C2）を得た。

実施例12

硫酸チタニル水溶液中に、アナターゼ型の二酸化チタン（種子結晶）を含むスラリーとともに珪酸エチル（テトラエトキシシラン）を添加して加水分解したこと以外は、実施例2と同様に処理することにより光触媒粉末（試料2-D1）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子の表面にSiO₂が付着している複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のSiO₂の存在率は3重量%であった。

実施例13 硅酸エチル（テトラエトキシシラン）の代わりに硫酸アルミニウムを添加して加水分解を行ったこと以外は、実施例12と同様に処理することにより、光触媒粉末（試料2-D2）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子の表面にAl₂O₃が付着している複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のAl₂O₃の存在率は3重量%であった。

実施例14

含水酸化チタンスラリー中に珪酸ナトリウムを添加した後、アンモニア水を用いて中和処理した後、洗浄、沪過を行ったこと以外は、実施例2と同様に処理することにより光触媒粉末（試料2-E1）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子の表面にSiO₂が付着している複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のSiO₂の存在率は3重量%であった。

実施例15

含水酸化チタンスラリー中に珪酸エチル（テトラエトキシシラン）の代わりに硫酸アルミニウムを添加して中和処理を行ったこと以外は、実施例14と同様に処理することにより、光触媒粉末（試料2-E2）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子の表面にAl₂O₃が付着している複合微粒子の集合体であった。この複合

が付着している複合微粒子の集合体であった。この複合

17

微粒子中の Al_2O_3 の存在率は 3 重量% であった。

実施例 16

硫酸チタニル水溶液の加水分解を、85°C～95°C に加温した 50 g/リットルのゼオライトスラリーに、実施例 1 で得られた種子結晶を含む硫酸チタニル水溶液を滴下することにより混合した状態で行うこと以外は、実施例 2 と同様に処理して光触媒粉末（試料 2-G1）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がゼオライトの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のゼオライトの存在率は 50 重量% であった。ゼオライトとしては比表面積が 300 m²/g のものを使用した。

実施例 17

ゼオライトスラリーの代わりに活性炭スラリーを用いたこと以外は、実施例 16 と同様に処理して光触媒粉末（試料 2-F2）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子が活性炭の表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中の活性炭の存在率は 50 重量% であった。活性炭としては比表面積が 2300 m²/g のものを使用した。

実施例 18

ゼオライトスラリーの代わりにシリカゲルスラリーを用いたこと以外は、実施例 16 と同様に処理して光触媒粉末（試料 2-F3）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がシリカゲルの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のシリカゲルの存在率は 50 重量% であった。シリカゲルとしては比表面積が 530 m²/g のものを使用した。

実施例 19

ゼオライトスラリーの代わりにシラスバルーンスラリーを用いたこと以外は、実施例 16 と同様に処理して光触媒粉末（試料 2-F4）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がシラスバルーンの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のシラスバルーンの存在率は 50 重量% であった。シラスバルーンとしては比表面積が 10 m²/g のものを使用した。

実施例 20

硫酸チタニル水溶液の加水分解処理に代えて、50 g/リットルのゼオライトスラリーに、pH が 5～7 になるように、実施例 1 で得られた種子結晶を含む硫酸チタニル水溶液とアンモニアを同時に滴下して混合し、その後この混合物の pH が 8 になるようにアンモニアを添加して中和する中和処理を行った。そして、この中和処理後に洗浄、沪過を行ったこと以外は、実施例 2 と同様に処理することにより光触媒粉末（試料 2-G1）を得た。

【0066】この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がゼオライトの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のゼオライトの存在率は 50 重量% であった。ゼオライトとしては比表面積が 30

18

0 m²/g であるモルデナイトを使用した。

実施例 21

ゼオライトスラリーの代わりに活性炭スラリーを用いたこと以外は、実施例 20 と同様に処理して光触媒粉末（試料 2-G2）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子が活性炭の表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中の活性炭の存在率は 50 重量% であった。活性炭としては比表面積が 2300 m²/g のものを使用した。

10 実施例 22

ゼオライトスラリーの代わりにシリカゲルスラリーを用いたこと以外は、実施例 20 と同様に処理して光触媒粉末（試料 2-G3）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がシリカゲルの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のシリカゲルの存在率は 50 重量% であった。シリカゲルとしては比表面積が 530 m²/g のものを使用した。

実施例 23

ゼオライトスラリーの代わりにシラスバルーンスラリーを用いたこと以外は、実施例 16 と同様に処理して光触媒粉末（試料 2-G4）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がシラスバルーンの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のシラスバルーンの存在率は 50 重量% であった。シラスバルーンとしては比表面積が 10 m²/g のものを使用した。

実施例 24

加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーを洗浄し、ろ過後の固体物にゼオライトを混合したこと以外は、実施例 2 と同様に処理して光触媒粉末（試料 2-H1）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がゼオライトの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のゼオライトの存在率は 50 重量% であった。ゼオライトとしては比表面積が 300 m²/g であるモルデナイトを使用した。

実施例 25

ゼオライトの代わりに活性炭を用いたこと以外は、実施例 24 と同様に処理して光触媒粉末（試料 2-H2）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子が活性炭の表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。

この複合微粒子中の活性炭の存在率は 50 重量% であった。活性炭としては比表面積が 2300 m²/g のものを使用した。

実施例 26

ゼオライトの代わりにシリカゲルを用いたこと以外は、実施例 24 と同様に処理して光触媒粉末（試料 2-H3）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がシリカゲルの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のシリカゲルの存在率は 50 重量% であった。シリカゲルとしては比表面積が 530

0 m²/g のものを使用した。

19

 $0 \text{ m}^2 / \text{g}$ のものを使用した。

実施例 27

ゼオライトの代わりにシラスバルーンを用いたこと以外は、実施例 24 と同様に処理して光触媒粉末（試料 2-H4）を得た。この光触媒粉末は、二酸化チタン微粒子がシラスバルーンの表面に固定されている複合微粒子の集合体であった。この複合微粒子中のシラスバルーンの存在率は 50 重量% であった。シラスバルーンとしては比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ のものを使用した。

【0067】以上の各実施例および比較例の光触媒粉末の製造条件等を下記の表 5 にまとめて示す。なお、表 5 において、粉碎方法の「*1」は衝撃粉碎機による粉碎を示し、「*2」は流体粉碎機による過熱圧縮空気を用

20

* いた粉碎を示し、「*3」は流体粉碎機による過熱圧縮蒸気を用いた粉碎を示す。

【0068】また、複合方法の「*4」は、複合化する物質を硫酸チタニル水溶液に添加して加水分解を行う方法を示し、「*5」は複合化する物質を含水酸化チタン中に添加して中和する方法を示し、「*6」は複合化する物質を硫酸チタニル水溶液に添加して加水分解を行う方法を示し、「*7」は複合化する物質を硫酸チタニル水溶液に添加して中和処理を行う方法を示し、「*8」は複合化する物質を含水酸化チタン中に添加して混合する方法を示す。

【0069】

【表5】

実施例 No. 比較例 No.	試料 No.	種子 結晶 添加率 (wt%)	加水 分解 時間 (hr)	加熱処理		粉碎 方法	複合微粒子		
				温 度 (°C)	時間 (hr)		複合化物	含有率 (wt%)	複合 方法
実施例 1	1	0.2	5	110	24	* 1	—	—	—
実施例 2	2	0.2	5	150	16	* 1	—	—	—
実施例 3	3	0.2	5	350	2	* 1	—	—	—
比較試料 1	比較試料 1	0.2	5	530	2	* 1	—	—	—
比較試料 2	比較試料 2	0.2	5	600	2	* 1	—	—	—
実施例 4	2-A 1	2.0	5	150	16	* 1	—	—	—
実施例 5	2-A 2	5.0	5	150	16	* 1	—	—	—
実施例 6	2-B 1	0.2	1	150	16	* 1	—	—	—
実施例 7	2-B 2	0.2	3	150	16	* 1	—	—	—
実施例 8	1-C 1	0.2	5	110	24	* 2	—	—	—
実施例 9	1-C 2	0.2	5	110	24	* 3	—	—	—
実施例 10	2-C 1	0.2	5	150	16	* 2	—	—	—
実施例 11	2-C 2	0.2	5	150	16	* 3	—	—	—
実施例 12	2-D 1	0.2	5	150	16	* 1	SiO ₂	3	* 4
実施例 13	2-D 2	0.2	5	150	16	* 1	Al ₂ O ₃	3	* 4
実施例 14	2-E 1	0.2	5	150	16	* 1	SiO ₂	3	* 5
実施例 15	2-E 2	0.2	5	150	16	* 1	Al ₂ O ₃	3	* 5
実施例 16	2-F 1	0.2	5	150	16	* 1	ゼオライト	50	* 6
実施例 17	2-F 2	0.2	5	150	16	* 1	活性炭	50	* 6
実施例 18	2-F 3	0.2	5	150	16	* 1	シリカゲル	50	* 6
実施例 19	2-F 4	0.2	5	150	16	* 1	シラスバルーン	50	* 6
実施例 20	2-G 1	0.2	5	150	16	* 1	ゼオライト	50	* 7
実施例 21	2-G 2	0.2	5	150	16	* 1	活性炭	50	* 7
実施例 22	2-G 3	0.2	5	150	16	* 1	シリカゲル	50	* 7
実施例 23	2-G 4	0.2	5	150	16	* 1	シラスバルーン	50	* 7
実施例 24	2-H 1	0.2	5	150	16	* 1	ゼオライト	50	* 8
実施例 25	2-H 2	0.2	5	150	16	* 1	活性炭	50	* 8
実施例 26	2-H 3	0.2	5	150	16	* 1	シリカゲル	50	* 8
実施例 27	2-H 4	0.2	5	150	16	* 1	シラスバルーン	50	* 8

【0070】〔光触媒粉末の物性〕前記各試料の結晶状態を調べるために X 線回折を行った。比較試料 3 ではアナターゼ型結晶構造に起因するピークとルチル型結晶構造に起因するピークの両方が見られたが、他の試料ではアナターゼ型結晶構造に起因するピークのみが見られた。

【0071】得られた X 線回折データから、Sche1* 用いて各試料の TiO_2 の結晶子径を算出した。

また、BET 一点法により各試料の比表面積を測定した。また、各試料中の TiO_2 含有率を調べるために、JIS-K 5116-6.4 に従って分析した。

【0072】これらの結果を表 6 にまとめて示す。

【0073】

【表6】

21

22

実施例No 比較例No	試料No	TiO ₂ の 結晶型	TiO ₂ の 結晶子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	TiO ₂ の 含有率 (%)
実施例1 実施例2 実施例3 比較例1 比較例2	1 2 3 比較試料1 比較試料2	アナターゼ アナターゼ アナターゼ アナターゼ アナターゼ	6.8 9.0 14.1 22.2 24.2	310 280 125 70 58	87.3 88.9 95.1 96.9 97.6
比較例3	比較試料2 (P-25)	アナターゼ タルチル	20.0	78	98.4
実施例4 実施例5	2-A1 2-A2	アナターゼ アナターゼ	8.4 8.1	308 320	88.2 87.9
実施例6 実施例7	2-B1 2-B2	アナターゼ アナターゼ	8.5 8.8	305 300	88.2 88.6
実施例8 実施例9	1-C1 1-C2	アナターゼ アナターゼ	6.8 6.8	320 340	87.3 87.3
実施例10 実施例11	2-C1 2-C2	アナターゼ アナターゼ	9.0 9.0	290 308	88.9 88.9
実施例12 実施例13	2-D1 2-D2	アナターゼ アナターゼ	8.5 8.9	287 282	86.5 86.4
実施例14 実施例15	2-E1 2-E2	アナターゼ アナターゼ	8.0 8.6	285 280	86.6 86.4
実施例16 実施例17 実施例18 実施例19	2-F1 2-F2 2-F3 2-F4	アナターゼ アナターゼ アナターゼ アナターゼ	10.9 7.8 8.5 9.2	270 1930 352 155	46.4 46.3 46.4 46.5
実施例20 実施例21 実施例22 実施例23	2-G1 2-G2 2-G3 2-G4	アナターゼ アナターゼ アナターゼ アナターゼ	9.5 7.9 8.6 8.9	254 1351 335 120	46.1 45.9 45.9 46.0
実施例24 実施例25 実施例26 実施例27	2-H1 2-H2 2-H3 2-H4	アナターゼ アナターゼ アナターゼ アナターゼ	7.8 7.5 8.3 9.0	155 1595 348 139	47.2 47.1 47.2 47.3

【0074】実施例1、2、3、比較例1、2の比較から、加熱処理温度が低いほど結晶子径は小さく、比表面積は大きくなることが分かる。実施例1、2、3と比較例3との比較では、実施例1、2、3は比較例3より結晶子径が小さく、比表面積は大きくなることが分かる。また、加熱処理温度が低いほど結晶性が低く、二酸化チタン微粒子の表面に水酸基が残る程度が多くなって、TiO₂含有率分が低くなることが分かる。

【0075】実施例2と実施例4、5の比較から、硫酸チタニル水溶液中の種子結晶含有率を高くすると、結晶子径はより小さく、比表面積はより大きくなることが分かる。

【0076】実施例2と実施例6、7の比較から、加水分解時間を短くすると、結晶子径はより小さく、比表面積はより大きくなることが分かる。実施例1と実施例8、9の比較から、粉碎強度を強くすると、結晶子径に変化は見られないが、比表面積はより大きくなることが分かる。

【0077】実施例2と実施例10、11の比較から、粉碎強度を強くすると、結晶子径に変化は見られない

*が、比表面積はより大きくなることが分かる。実施例2と実施例12、13、14、15の比較から、TiO₂微粒子にSiO₂もしくはAl₂O₃を複合化させた複合微粒子は、同一条件で製造された単独のTiO₂微粒子と比較して、TiO₂の結晶子径はやや小さくなるが、比表面積は若干大きくなることが分かる。

【0078】実施例2と実施例16～27の比較から、TiO₂微粒子を多孔質粒子に複合化させた複合微粒子は、同一条件で製造された単独のTiO₂微粒子と比較した場合、TiO₂の結晶子径および複合微粒子の比表面積は多孔質粒子の性状に大きく影響されることが分かる。

〔評価〕前記各光触媒粉末による窒素酸化物の除去効果を評価するための実験を、前述の図4に示す実験装置を用いて行った。

【0079】ここでは、実施例Aと異なり、反応セル9の容器91内に建材10に代えて、前記各光触媒粉末を圧力10kg/cm²で成形した円板状の成形体（厚さ2mm、直径20mm、重量0.5g）を10枚並べて収めた。そして、常温常圧下で、以下の方法により窒素

23

酸化物の除去率の測定を行った。

①定量エアーポンプ3により取り込んで相対湿度調整部4を通した空気と、ポンベ6からの一酸化窒素の標準ガスを、各流量に調節されたガス流量調節弁5を通して反応ガス混合器7に導入することにより、入口側の三方バルブ8 1を介して光触媒成形体10が設置された反応セル9内に、相対湿度50%、一酸化窒素濃度0.4 ppmの反応ガスを毎分5リットル流す。

②これと同時に、ブラックライト蛍光ランプ17を発光させて反応セル9の上面に紫外線を照射し、酸化チタンの光触媒作用による一酸化窒素の酸化反応を生じさせる。このとき、光触媒成形体10の表面への紫外線強度が1 mW/cm²となるようにする。

③各三方バルブ8 1、8 2を切り換えて、反応セル9の入口と出口における通気ガス中の一酸化窒素(NO)濃

24

度をそれぞれ窒素酸化物濃度計16で測定する。出口濃度については、紫外線照射時点から5時間後と10時間後に測定する。測定値から、反応セル9内の反応による一酸化窒素除去率を求める。

【0080】なお、一酸化窒素(NO)は光触媒成形体10により酸化されるが、全ての一酸化窒素が硝酸(HNO₃)までは酸化されずに一部が二酸化窒素(NO₂)として出口に到達するため、この二酸化窒素(NO₂)の出口濃度も測定する。また、一酸化窒素と二酸化窒素の出口濃度の合計を窒素酸化物(NO_x)出口濃度として算出する。これらの結果を下記の表7および表8に示す。表8の〔 〕内の数値は、光触媒粉末がTiO₂ 100%である場合の換算値を示す。

【0081】

【表7】

実施例No 比較例No	試料No	出口NO濃度 (ppm)		出口NO ₂ 濃度 (ppm)		出口NO _x 濃度 (ppm)	
		5時間後	10時間後	5時間後	10時間後	5時間後	10時間後
実施例1	1	0.249	0.253	0.050	0.051	0.299	0.304
実施例2	2	0.264	0.267	0.060	0.062	0.324	0.329
実施例3	3	0.288	0.290	0.062	0.065	0.350	0.355
比較例1	比較試料1	0.305	0.306	0.058	0.064	0.363	0.370
比較例2	比較試料2	0.327	0.328	0.057	0.065	0.384	0.393
比較例3	比較試料3 (P-25)	0.301	0.304	0.085	0.092	0.386	0.396
実施例4	2-A1	0.259	0.262	0.052	0.053	0.311	0.315
実施例5	2-A2	0.256	0.260	0.051	0.052	0.307	0.312
実施例6	2-B1	0.259	0.262	0.053	0.054	0.312	0.316
実施例7	2-B2	0.261	0.264	0.053	0.054	0.314	0.318
実施例8	1-C1	0.244	0.248	0.049	0.050	0.293	0.299
実施例9	1-C2	0.238	0.243	0.048	0.049	0.286	0.292
実施例10	2-C1	0.257	0.260	0.051	0.052	0.308	0.312
実施例11	2-C2	0.255	0.258	0.050	0.051	0.305	0.309
実施例12	2-D1	0.266	0.270	0.055	0.056	0.321	0.326
実施例13	2-D2	0.267	0.271	0.054	0.055	0.321	0.326
実施例14	2-E1	0.267	0.270	0.056	0.056	0.323	0.326
実施例15	2-E2	0.265	0.270	0.055	0.056	0.320	0.326
実施例16	2-F1	0.275	0.278	0.042	0.042	0.317	0.320
実施例17	2-F2	0.275	0.277	0.035	0.035	0.310	0.312
実施例18	2-F3	0.276	0.280	0.038	0.038	0.314	0.318
実施例19	2-F4	0.274	0.277	0.045	0.045	0.319	0.322
実施例20	2-G1	0.280	0.284	0.043	0.042	0.323	0.327
実施例21	2-G2	0.279	0.283	0.034	0.034	0.313	0.317
実施例22	2-G3	0.279	0.284	0.039	0.039	0.318	0.323
実施例23	2-G4	0.281	0.285	0.047	0.047	0.328	0.332
実施例24	2-H1	0.266	0.270	0.041	0.040	0.306	0.311
実施例25	2-H2	0.267	0.270	0.035	0.035	0.302	0.305
実施例26	2-H3	0.267	0.270	0.038	0.038	0.305	0.309
実施例27	2-H4	0.269	0.272	0.045	0.046	0.314	0.318

【0082】

* * 【表8】

実施例N○ 比較例N○	試料N○	NO除去率(%)		NOx 除去率(%)	
		5時間後	10時間後	5時間後	10時間後
実施例1	1	37.8 [43.3]	36.8 [42.2]	25.3 [29.0]	24.0 [27.5]
実施例2	2	34.0 [38.2]	33.3 [37.5]	19.0 [21.4]	17.8 [20.0]
実施例3	3	28.0 [29.4]	27.5 [28.9]	12.5 [13.1]	11.3 [11.9]
比較例1	比較試料1	23.8 [24.6]	23.5 [24.3]	9.3 [9.6]	7.5 [7.7]
比較例2	比較試料2	18.3 [18.8]	18.0 [18.4]	4.0 [4.1]	1.8 [1.8]
比較例3	比較試料3 (P-25)	24.8 [25.2]	24.0 [24.4]	3.5 [3.6]	1.0 [1.0]
実施例4	2-A1	35.3 [40.0]	34.5 [39.1]	22.3 [25.3]	21.3 [24.1]
実施例5	2-A2	36.0 [41.0]	35.0 [39.8]	23.3 [26.5]	22.0 [25.0]
実施例6	2-B1	35.3 [40.0]	34.5 [39.1]	22.0 [24.9]	21.0 [23.8]
実施例7	2-B2	34.8 [39.3]	34.0 [38.4]	21.5 [24.3]	20.5 [23.1]
実施例8	1-C1	39.0 [44.7]	38.0 [43.5]	26.8 [30.7]	25.3 [29.0]
実施例9	1-C2	40.5 [46.4]	39.3 [45.0]	28.5 [32.6]	27.0 [30.9]
実施例10	2-C1	35.6 [40.0]	35.0 [39.4]	23.0 [25.9]	22.0 [24.7]
実施例11	2-C2	36.3 [40.8]	35.5 [39.9]	23.8 [26.8]	22.8 [25.6]
実施例12	2-D1	33.5 [38.7]	32.5 [37.6]	19.8 [22.9]	18.5 [21.4]
実施例13	2-D2	33.3 [38.5]	32.3 [37.4]	19.8 [22.9]	18.5 [21.4]
実施例14	2-E1	33.3 [38.5]	32.5 [37.5]	19.3 [22.3]	18.5 [21.4]
実施例15	2-E2	33.8 [39.1]	32.5 [37.6]	20.0 [23.1]	18.5 [21.4]
実施例16	2-F1	31.3 [67.5]	30.5 [65.7]	20.8 [44.8]	20.0 [43.1]
実施例17	2-F2	31.3 [67.6]	30.8 [66.5]	22.5 [48.6]	22.0 [47.5]
実施例18	2-F3	31.0 [66.8]	30.0 [64.7]	21.5 [46.3]	20.5 [44.2]
実施例19	2-F4	31.5 [67.7]	30.8 [66.2]	20.3 [43.7]	19.5 [41.9]
実施例20	2-G1	30.0 [65.1]	29.0 [62.9]	19.3 [41.9]	18.3 [39.7]
実施例21	2-G2	30.3 [66.0]	29.3 [63.8]	21.8 [47.5]	20.8 [45.3]
実施例22	2-G3	30.3 [66.0]	29.0 [63.2]	20.5 [44.7]	19.3 [42.0]
実施例23	2-G4	29.8 [64.8]	28.8 [62.6]	18.0 [39.1]	17.0 [37.0]
実施例24	2-H1	33.5 [71.0]	32.5 [68.9]	23.5 [49.8]	22.3 [47.2]
実施例25	2-H2	33.3 [70.7]	32.5 [69.0]	24.5 [52.0]	23.8 [50.5]
実施例26	2-H3	33.3 [70.6]	32.3 [68.4]	23.8 [50.4]	22.8 [48.3]
実施例27	2-H4	32.8 [69.3]	32.0 [67.7]	21.5 [45.5]	20.5 [43.3]

※ []内は TiO₂ 100%換算値

【0083】これらの結果から、実施例1、2、3、比較例1、2、3の比較により、二酸化チタン微粒子の種類によってNO、NOx 除去率が異なり、結晶子径が小さいほどNO、NOx 除去率が高くなることが分かり、実施例1、2、3は、比較例3のよりNO、NOx 除去率が高くなること分かる。

【0084】実施例2と実施例4、5との比較により、種子結晶添加率の高い硫酸チタニル水溶液から作製された二酸化チタン微粒子の方が、NO、NOx 除去率が高くなることが分かる。

【0085】実施例2と実施例6、7との比較により、硫酸チタニル水溶液の加水分解時間が短い方が、得られる二酸化チタン微粒子のNO、NOx 除去率は高くなることが分かる。

* 【0086】実施例1と実施例8、9との比較により、粉碎強度の強い粉碎方法で作製された二酸化チタン微粒子の方が、NO、NOx 除去率が高くなることが分かる。実施例2と実施例10、11との比較により、粉碎強度の強い粉碎方法で作製された二酸化チタン微粒子の方が、NO、NOx 除去率が高くなることが分かる。

【0087】実施例2と実施例12、13との比較により、二酸化チタン微粒子とSiO₂もしくはAl₂O₃との複合微粒子は、二酸化チタン微粒子単体のものと比較して、出口NO₂濃度が低く抑えられてNOx 除去率が高くなり、NOx 除去効果がより長く持続することが分かる。

【0088】実施例2と実施例14、15との比較により、二酸化チタン微粒子とSiO₂もしくはAl₂O₃

との複合微粒子は、二酸化チタン微粒子単体のものと比較して、出口NO_x濃度が低く抑えられてNO_x除去率が高くなり、NO_x除去効果がより長く持続することが分かる。

【0089】実施例2と実施例16～27との比較により、二酸化チタン微粒子と多孔質粒子との複合微粒子は、二酸化チタン微粒子単体のものと比較して、多孔質粒子の吸着性能により出口NO_x濃度が低く抑えられてNO_x除去率が高くなり、NO_x除去効果がより長く持続することが分かる。

<実施例C>光触媒粉末として、実施例Aで挙げた古河機械金属(株)のDN21-A(1)を用い、樹脂液として下記の表9に示す1～10のいずれかを用い、No.20～30では添加剤として、活性炭(太平科学産業)*

	商品名(全て㈱トウへの商品)	樹脂液の種類	加水分解物含有率
①	ポーセリン#200クリヤー	シリコーン樹脂液	40重量%
②	ポーセリン#300クリヤー	シリコーン樹脂液	60重量%
③	ポーセリン#500クリヤー	シリコーン樹脂液	18重量%
④	ガルヴァー#800クリヤー	シリコーン樹脂液	80重量%
⑤	トアアクロンDXクリヤー	アクリル系樹脂液	—
⑥	ニューメガット#2000クリヤー	フルオロエチレン系樹脂液	—
⑦	ネオグリブトン#100クリヤー	アルキド系樹脂液	—
⑧	トアウレタン#100クリヤー	ウレタン系樹脂液	—
⑨	シリコンワイド#700クリヤー	シリコーンアクリル系樹脂	—
⑩	ガーメット#1000クリヤー	フッ化ビニリデン系樹脂	—

シリコーン樹脂液：オルガノアルコキシシランの部分加水分解結合物を含有するシリコーン樹脂液
加水分解物含有率：オルガノアルコキシシランの部分加水分解結合物／全オルガノアルコキシシラン

【0092】なお、樹脂液①～③はシリカ微粒子を含有し、樹脂液④はメチルシリケートおよびエチルシリケートを含有している。このようにして調製された塗料を、表10に示す各板材の表面にエアスプレー塗装により塗布量150g/m²で塗布し、170度で20分間乾燥することにより、表11に示す構成の各建材を作製し※

30※た。なお、パネル②～⑥は、下塗り塗料として(株)トウベ製のエポキシ樹脂系塗料タイトプライマーを、予め表面に塗布量150g/m²で塗布して乾燥させたものを使用した。

【0093】

【表10】

	名称	材質	備考
①	ALC	軽量気泡コンクリート	日本シボレックス工業(株)製
②	ステンレス板	冷間圧延ステンレス鋼板	JIS-G4305で規定するSUS304
③	鋼板	冷間圧延鋼板	JIS-G3141で規定するSPCC-D
④	亜鉛メッキ鋼板	溶接用亜鉛メッキ鋼板	JIS-G3302で規定するSGCC
⑤	アルミ板	アルミ合金板	JIS-H4000で規定するA-1100P
⑥	フレキシブル板	繊維強化セメント板	JIS-A5430で規定するもの
⑦	サイディング板	無機系サイディング	JIS-A5422で規定するもの

【0094】得られた建材のNO除去率を、実施例Aと同様にして評価した。また、各組成の塗料の状態について、7日間常温の室内に静置した後の沈殿と変色を目視にて調べ、沈殿や変色が全く生じなかった場合を「○」、沈殿や変色が少し生じた場合を「△」、硬い沈★50

★殿が生じたり著しい変色が生じた場合を「×」で表した。

【0095】また、建材表面の塗膜の状態を調べ、割れ、崩れ、剥がれ等が全く生じなかった場合を「○」、割れ、崩れ、剥がれ等が少し生じた場合を「△」、割

* (株)製活性炭素、MA印)および/またはFe₃O₄(和光純薬工業(株)製試薬、四三酸化鉄)からなる微粒子を用い、浅田鉄工(株)製のペイントシェーカーで十分に混合することにより、樹脂液に光触媒粉末(および添加剤)が分散混合された塗料を作製した。

【0090】このとき、塗料の溶剤を除いた全重量に対する光触媒粉末の含有率、添加剤の光触媒粉末に対する置換率が、実験No.毎に各設定値となるように調製した。なお、活性炭とFe₃O₄微粒子の両方を添加する場合には、両者が重量比で1:1となるように添加した。

【0091】

【表9】

れ、巣れ、剥がれ等が明らかに生じた場合を「×」で表した。また、塗膜の付着性をJIS-K5400-8.5.3に規定するカットテープ法により調べ、10点法で評価した。

【0096】また、耐水性として、各建材を常温の水に1週間浸漬した後の塗膜の状態を、前記と同様にして調*

*べた。また、耐候性として、各建材を屋外に1カ月暴露した後の塗膜の状態を、前記と同様にして調べた。

【0097】これらの試験の結果を下記の表11に併せて示す。

〔0098〕

〔表11〕

* 1 : 活性炭 * 2 : Fe_3O_4 * 3 : 活性炭 + Fe_3O_4

【0099】No. 1～10では、同じシリコーン樹脂液①を用い、光触媒粉末の添加量を変化させているが、光触媒粉末の含有率が高いほどNO除去率が高くなるが、80重量%を超えると塗膜が形成されなかった。また、光触媒粉末の含有率が30重量%未満であると、NO除去率が5%未満と低くなり、光触媒粉末による窒素酸化物の除去効果が不十分であることが分かる。

【0100】したがって、塗料の溶剤を除いた全重量に対する光触媒粉末の含有率は30～80重量%であることが好ましい。また、塗膜の状態や耐水性および耐候性と窒素酸化物の除去効果との兼ね合いから、この含有率は50～75重量%であるとより好ましく、60～75重量%であるとさらに好ましいことが分かる。

【0101】No.5およびNo.11~13は、全オルガノアルコキシランに対するオルガノアルコキシラン※50

※の部分加水分解縮合物の含有率が異なるシリコーン樹脂液を用いていること、および No. 5 と No. 11 と No. 12 はシリコーン樹脂液中にシリカ微粒子を含有しているが No. 13 はシリカ微粒子を含有していないこと以外 40 は、全て同じ条件のものである。

【0102】部分加水分解縮合物の含有率が20重量%未満であるNo.12は、塗料の状態が悪いことが分かる。No.13は部分加水分解縮合物の含有率が80重量%以上と高いが、塗膜の状態が悪く、窒素酸化物の除去効果が低くなっている。これは、No.13で使用したシリコーン樹脂液に、シリカ微粒子が含有されていないことに起因すると予想される。したがって、塗料の樹脂液として、シリカ系微粒子を含有するシリコーン樹脂液を用いることが好ましい。

【0103】No. 14~19は、それぞれアクリル系樹

33

脂液、フルオロエチレン系樹脂液、アルキド系樹脂液、ウレタン系樹脂液、シリコンアクリル系樹脂液、フッ化ビニリデン系樹脂液を用いた例であるが、シリコーン樹脂液を用いた以外は同じ条件である No. 5 と比較して、塗料の状態や耐候性が悪いことが分かる。

【0104】No. 20～No. 26 は、添加剤として活性炭を、光触媒粉末に対する置換率で 0.5%～20% 含有する例であるが、含有しない点以外は同一条件である No. 4 と比較して、窒素酸化物の除去効果が高くなることが分かる。

【0105】No. 27～No. 30 は、添加剤として四酸化三鉄 (Fe_3O_4) を、光触媒粉末に対する置換率で 0.5%～20% 含有する例であるが、含有量が光触媒粉末に対する置換率で 10% 以上となると、No. 4 と比較して窒素酸化物の除去効果が高くなることが分かる。

【0106】No. 31～No. 34 は、添加剤として重量比で 1:1 の四酸化三鉄 (Fe_3O_4) と活性炭を、光触媒粉末に対する置換率で 0.5%～20% 含有する例であるが、含有しない点以外は同一条件である No. 4 と比較して、窒素酸化物の除去効果が高くなることが分かる。

【0107】No. 35～No. 40 は、それぞれステンレス板、鋼板、亜鉛メッキ鋼板、アルミ板、フレキシブル板、サイディング板を用いた例であるが、ALCパネルを用いた以外は同じ条件である No. 5 と比較して、窒素酸化物の除去効果が低いことが分かる。これは、ALCパネルの表面に凹凸があるため、表面積が大きい分だけ、窒素酸化物が塗膜に接触しやすくなることに起因する。

【0108】なお、前記各実施例においては、本発明の光触媒粉末の窒素酸化物除去効果について述べてあるが、本発明の光触媒粉末は、窒素酸化物除去以外の環境

34

中の有害物質除去および環境浄化用の光触媒としても当然に活性が高いものである。

【0109】

【発明の効果】以上説明したように、請求項 1 および請求項 4～6 の光触媒粉末は、光触媒としての活性が従来より高く、環境中の有害物質除去および環境浄化について非常に高い効果が得られる。特に、請求項 4～6 によれば、光触媒活性の持続時間が長い光触媒粉末が得られる。

10 【0110】請求項 2 および 3 の方法によれば、請求項 1 の光触媒粉末が容易に得られる効果がある。請求項 7～11 の塗料によれば、屋外における塗膜の耐久性が高いため、光触媒作用が長期に渡って発揮される。

【0111】請求項 12 および 13 によれば、大気中の窒素酸化物等の有害物質を効果的に除去できる建材が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施形態に相当する建材の概略断面図である。

20 【図 2】図 1 の部分拡大図である。

【図 3】実施例で使用した各酸化チタンの X 線回折チャートを示すグラフである。

【図 4】本発明における光触媒粉末（二酸化チタン微粒子または二酸化チタンの複合微粒子）、塗料、および建材による窒素酸化物の除去効果を評価するために、実施例で使用した実験装置を示す概略構成図である。

【符号の説明】

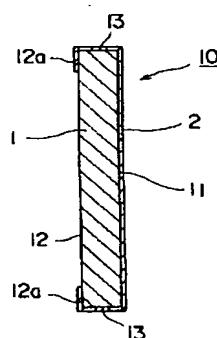
1 ALCパネル（板材）

2 塗膜

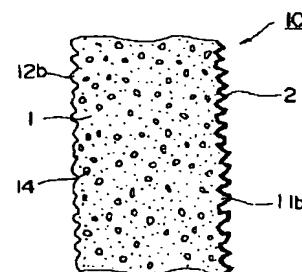
30 10 建材、光触媒成形体

11 b 凹凸

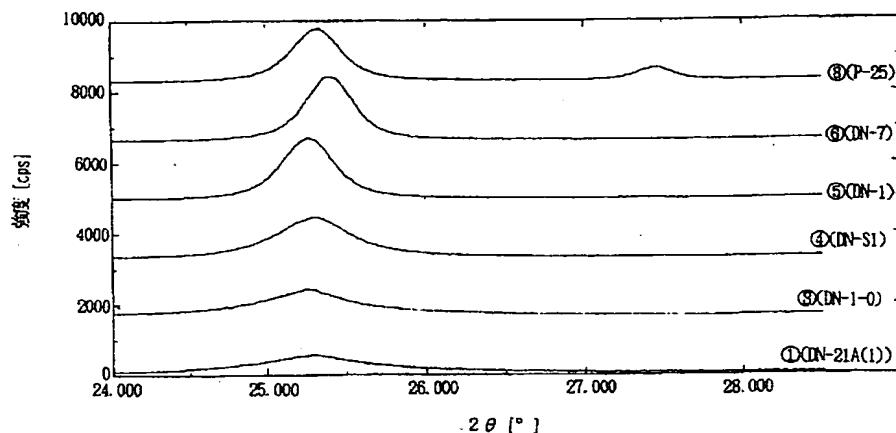
【図 1】



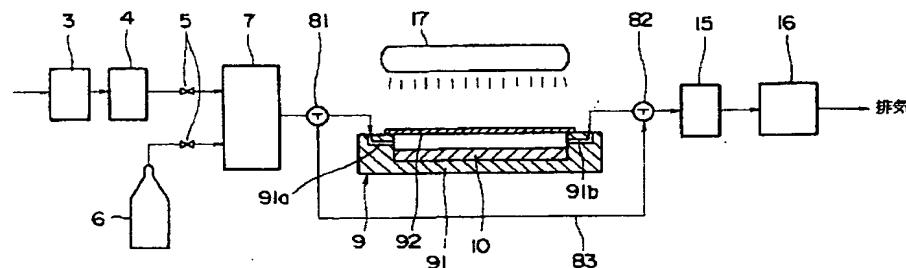
【図 2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
 識別記号
 C 01 G 23/047
 E 04 B 1/62
 E 04 C 2/04

F I
 E 04 B 1/62 Z
 E 04 C 2/04 D
 B 01 D 53/36 J

(72) 発明者 永井 隆
 大阪府大阪市西淀川区大野三丁目7番196
 号 古河機械金属株式会社大阪工場内

(72) 発明者 稲田 邦成
 三重県阿山郡伊賀町大字柘植町2700 株式
 会社トウペ関西技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.